

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-108837

(43)Date of publication of application : 09.04.1992

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

B60C 1/00

B60C 11/00

C08K 3/04

(21)Application number : 02-226240

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 28.08.1990

(72)Inventor : SHIRAISHI CHIZUHIRO

## (54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition forming high speed-stable tires having high abrasion resistance, excellent grip property and excellent wet skid resistance by compounding a specific carbon black.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. of a rubber component is compounded with 30-200 pts.wt. of carbon black having a nitrogen adsorption specific area (N2SA) of  $\geq 100\text{m}^2/\text{g}$  a DBP oil absorption volume of  $100\text{ml}/100\text{g}$ , a sulfur content of  $0.15\text{ wt.}\%$  and the total content of oxygen and hydrogen in an amount of  $\leq 0.35\text{g}$  equivalent, preferably  $0.15\text{--}0.35\text{g}$  equivalent, per  $100\text{g}$  of the carbon black is compounded with  $30\text{--}200\text{ pts.wt.}$  of a rubber component. The carbon black is prepared by thermally treating carbon black at approximately  $1200^\circ\text{C}$  in an inert gas containing hydrogen gas.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A) 平4-108837

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ④ 公開 平成4年(1992)4月9日  
 C 08 L 21/00  
 B 60 C 1/00 7006-3D  
 C 08 K 3/04 11/00 KCT 7167-4J  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

④ 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

② 特 願 平2-226240

② 出 願 平2(1990)8月28日

⑦ 発 明 者 白石 千鶴 浩 静岡県御殿場市川島田929-18  
 ⑦ 出 願 人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号  
 ④ 代 理 人 弁理士 高畑 正也

明 細 書

1. 発明の名称

タイヤトレッド用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. 窒素吸着比表面積(N<sub>2</sub>SA)が100m<sup>2</sup>/g以上、DBP吸油量が100ml/100g以上であり、硫黄含有量が0.15重量%以下で、かつ酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック100g当たり0.35g当量以下のカーボンブラックを、ゴム成分100重量部に対し30~200重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高度の耐摩耗性と、改善されたグリップ性能ならびに耐ウエットスキッド性能を兼備するタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

〔従来の技術〕

近年、自動車の高性能化に伴って高速性能や安定走行に対する要求が高まり、タイヤトレッド部の性能向上についても活発な研究開発が進められている。とくに高速安定走行に耐える高度の耐摩耗性を損なうことなしに、乾いた路面および濡れた路面のいずれにおいても路面把持力の大きい、換言すれば優れた耐摩耗性、グリップ性能ならびに耐ウエットスキッド性能を同時に備えるタイヤトレッドが強く要求されている。

このような要求性能をゴム補強用カーボンブラックの特性面から満足させるためには、一次粒子径を小さくし、比表面積を大きくすることが有効とされているが、カーボンブラックの一次粒子径を小さくしすぎると、ゴム中でのカーボンブラックの分散性が低下してタイヤトレッドとした場合に目的とする耐摩耗性およびグリップ性能の向上が得られなくなる。

本発明者は、ゴム成分と配合するカーボンブラックの表面活性を適度に抑制すると高耐摩耗性を維持しながらグリップ性能を優位に向上させるこ

とができることを知見し、すでにゴム成分100重量部に対し、窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )が100  $m^2/g$ 以上、DBP吸油量が100  $ml/100g$ 以上であり、酸素と水素の含有量がカーボンブラック100g 当り0.35g 当量以下のカーボンブラックを30~200重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物を開発した(特開平 1-185342号公報)。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、前記特開平 1-185342号の発明ではもう1つの要求性能である耐ウエットスキッド性を向上させることができない問題点が残されていた。

本発明は、前記の先行技術に更に改良を加えるべくカーボンブラック表面性状と配合ゴム性能との関係について説明を進めた結果、先願の特性要件と併せてカーボンブラックに含有される硫黄成分を一定量以下に抑制すると、耐ウエットスキッド性能が効果的に改善させることを確認した。

本発明は、かかる技術的説明に基づいて開発さ

れたもので、高速安定走行に必要な高耐摩耗性、高グリップ性能および高耐ウエットスキッド性能を兼備するタイヤトレッド用ゴム組成物の提供を目的としている。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するための本発明によるタイヤトレッド用ゴム組成物は、窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )が100  $m^2/g$ 以上、DBP吸油量が100  $ml/100g$ 以上であり、硫黄含有量が0.15重量%以下で、かつ酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック100g 当たり0.35g 当量以下のカーボンブラックを、ゴム成分100重量部に対し30~200重量部配合してなることを構成上の特徴とする。

本発明に適用されるカーボンブラックの各特性値は、下記の測定方法によるものとする。

(1) 窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )

ASTM D3037-86 "Standard Test Method for Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Adsorption" Method Bによる。この方法

で測定したIRB#5の窒素吸着比表面積値は、80.3  $m^2/g$ となる。

(2) DBP吸油量

JIS K6221-1982「ゴム用カーボンブラックの試験方法」6・1・2項、吸油量A法による。

(3) 酸素、水素、硫黄の含有量

JIS M8813-1976「石炭類およびゴークス類の元素分析法」による。

本発明のカーボンブラック性状項目のうち、窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )が100  $m^2/g$ 以上およびDBP吸油量が100  $ml/100g$ 以上の特性は、配合ゴムに高度の耐摩耗性を付与するために必要な要件であり、品種グレードとしてはSAF、ISAF等のハード系領域に属している。

硫黄含有量は、配合ゴムの耐ウエットスキッド性能に関与する因子で、この含有量が0.15重量%以下の場合に耐ウエットスキッド性能の指標となる動的弾性率( $E'$ )が優位に増大する。

酸素と水素の含有量は、グリップ性能を向上さ

せる要素となるものである。酸素、水素などは通常、カーボンブラックの製造時にカルボキシル基、フェノール基、キノン基などの官能基としてカーボンブラック表面に結合するが、これら官能基の結合を抑制するとグリップ性能の指標となる損失係数( $\tan \delta$ )が大きくなる。とくに酸素と水素の合計含有量としてカーボンブラック100g 当たり0.35g 当量以下である場合に、グリップ性能が効果的に向上する。

しかし、前記成分の合計含有量が0.15g 当量を下廻ると、耐摩耗性が低下方向にシフトする。したがって、酸素と水素の好適な合計含有量は、カーボンブラック100g 当たり0.15~0.35g 当量の範囲にある。

上記の硫黄含有量0.15重量%以下で酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック100g 当たり0.35g 当量以下の性状を備えるカーボンブラックは、窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )100  $m^2/g$ 以上でDBP吸油量100  $ml/100g$ 以上のカーボンブラックを水素ガスを混入させた不活性ガス雰

雰囲気下に600～1300℃、好適には1200℃近傍の温度域で熱処理することによって得ることができる。

上記の特性と成分組成を備えるカーボンブラックは、常法に従って天然ゴムおよび合成ゴムの1種もしくは2種以上をブレンドしたゴム成分100重量部に対し30～200重量部の割合で配合する。合成ゴム成分としては、SBR、BR、IR等ジェン系のものを適用することが好ましい。その他、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤等の必要成分とともに混練して本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物を得る。

#### 〔作用〕

本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物は、カーボンブラックとして粒子性状に係わる要素と成分組成ないし表面性状に係わる要素を要求ゴム性能との関係において最も好適な限定値として特定した点に特徴づけられる。すなわち、窒素吸着比表面積( $N_2SA$ )100 $m^2/g$ 以上でDBP吸油量100

$ml/100g$ 以上の粒子性状要素は、配合ゴムに高度の耐摩耗性を付与するための前提要件となるもので、この要件を満足しないと耐久性の面で性能失格となる。硫黄含有量を0.15重量%以下にする成分組成要素は、カーボンブラック表面上の化学成分の組成を微妙に変化させて耐ウエットスキッド性能の指標となる動的弾性率( $E'$ )を向上させる作用をなすものと推測される。更に、酸素と水素の合計含有量がカーボンブラック100g当たり0.35g当量以下に設定する表面性状要素は、付着官能基による表面活性を適度に抑制してグリップ性能の指標となる損失係数( $\tan\delta$ )を増大する機能を営む。このような作用が相俟って、高速安定走行に必要な高い耐摩耗性、グリップ性能ならびに耐ウエットスキッド性能を同時に満たすタイヤトレッド用ゴム組成物が提供されるのである。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を比較例と対比して説明する。

7

#### 実施例1～3、比較例1～3

##### (1) カーボンブラックの性状特性

6種類のカーボンブラックを断面積113 $cm^2$ 、均熱帯40cmの管状炉を用い、雰囲気、温度、時間等の条件を変えて熱処理を施して本発明の性状特性を満たす実施例1～3と性状特性を外れる比較例1～3のカーボンブラック試料を調製した。

熱処理の条件とカーボンブラック性状特性を対比して表1に示したが、実施例と比較例の同番号の試料は同一カーボンブラックをソースとするものである。

なお、雰囲気を $N_2$ にした場合の $N_2$ ガス流量は0.5 $l/min.$ 、 $N_2 + H_2$ にした場合の流量は両ガス共に0.5 $l/min.$ とし、カーボンブラックの処理量は500g/回とした。

8

表 1

条件・性状\例	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
《熱処理条件》						
温度(℃)	900	1100	1100	900	1100	1100
時間(分)	90	60	60	10	60	60
雰囲気	$N_2 + H_2$			$N_2$	$N_2$	
《性状特性》						
$N_2 SA(m^2/g)$	155	139	115	154	141	117
DBP( $ml/100g$ )	109	116	122	110	115	121
S含有量(wt%)	0.14	0.10	0.07	0.21	0.30	0.27
O+Hのg当量 <sup>(1)</sup>	0.30	0.22	0.19	0.30	0.20	0.18

〔表注〕1)カーボンブラック100g当たりのg当量

##### (2) ゴム配合

上記の各カーボンブラック試料を、表2に示す割合で天然ゴムおよび合成ゴムに配合した。

表 2

配合成分(重量部)	天然系	合成系
天然ゴム(RSS#1)	100	—
SBR(JSR1712)	—	137.5
カーボンブラック	50	68.75
ステアリン酸	3	1
酸化亜鉛	5	3
ジベンズチアジル・ ジスルフィド	0.6	—
N-シクロキシル-2- ベンズチアゾール・ スルフェンアミド	—	1.25
硫 黄	2.5	1.75

## (3) ゴム組成物の物性評価

表2の配合物を混練・加硫処理して得られたゴム組成物の各種物性を評価し、表3に天然ゴム系、表4に合成ゴム系の結果として示した。

なお、ゴム物性の測定は下記によった。

①損失係数( $\tan \delta$ )、動的弾性率( $E'$ )

ヴィスコ・エラストティック・スペクトロメータ(岩本製作所製)を用い、試験片の長さ30mm、幅5mm、厚さ2mm、周波数50Hz、動的歪み率±1%の条件とした。

## ②ランボーン摩耗量

ランボーン摩耗試験機(機械式スリップ機構)を用い、試験片は外径50mm、厚さ5mm、エメリーホイールはGCタイプ、粒度#80、硬度H、エメリーホイールと試験片との相対スリップ率25%および50%、試験荷重4.5kg、添加カーボナダム粉の粒度#80、添加量15g/min.の条件でおこなった。

## ③その他

JIS K6301-75「加硫ゴム物理試験方法」を適用した。

表 3 ゴム物性 (天然ゴム系)

例 物 性	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
硬度 (J I S H s)	65	65	64	65	65	64
300%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	182	189	196	181	188	196
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	324	303	295	323	300	296
伸び (%)	558	527	515	560	528	516
損失係数 $\tan \delta$						
25℃	0.244	0.240	0.236	0.243	0.239	0.234
動的弾性率 $E'$						
( $\times 10^8$ dyn/cm <sup>2</sup> ) 25℃	1.45	1.43	1.36	1.35	1.25	1.18
ランボーン摩耗量 (cc)						
スリップ率 25%	0.0160	0.0168	0.0172	0.0159	0.0165	0.0171
スリップ率 50%	0.0333	0.0339	0.0347	0.0331	0.0338	0.0346

表 4 ゴム物性 (合成ゴム系)

例 物 性	実 施 例			比 較 例		
	1	2	3	1	2	3
硬度 (J I S H s ) 300%モジュラス (kg/cm <sup>2</sup> ) 引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> ) 伸び (%)	64 83 279 675	64 87 255 620	64 90 247 635	64 83 278 676	64 86 253 621	64 91 248 632
損失係数 $\tan \delta$ 25℃	0.375	0.375	0.369	0.376	0.373	0.366
動的弾性率 $E'$ ( $\times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ ) 25℃	1.61	1.57	1.50	1.52	1.40	1.31
ランボーン摩耗量 (cc) スリップ率 25% スリップ率 50%	0.0161 0.0335	0.0169 0.0343	0.0176 0.0365	0.0160 0.0336	0.0168 0.0344	0.0175 0.0364

表3および表4の結果から、実施例のゴム組成物は対応する比較例のそれに比べて同等の高耐摩耗性を有しながら、グリップ性能の指標となる損失係数も同水準に維持され、その上で耐ウエットスキッド性能の指標となる動的弾性率が向上していることが認められる。

〔発明の効果〕

以上のとおり、本発明によれば配合カーボンブラックの選択的特性による特有の機能により高速安定タイヤに要求される耐摩耗性、グリップ性能ならびに耐ウエットスキッド性能を同時に満たすゴム組成物を提供することができる。

したがって、高性能タイヤトレッド用として極めて有用である。

出願人 東海カーボン株式会社  
代理人 弁理士 高 畑 正 也